



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002201100 A**(43) Date of publication of application: **16.07.02**

(51) Int. Cl. **C30B 29/38**
C30B 11/12
H01L 21/205
H01L 21/208

(21) Application number: **2001325500**(22) Date of filing: **23.10.01**(30) Priority: **24.10.00 JP 2000324272**(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor: **SARAYAMA SHOJI**
YAMANE HISANORI
SHIMADA MASAHIKO

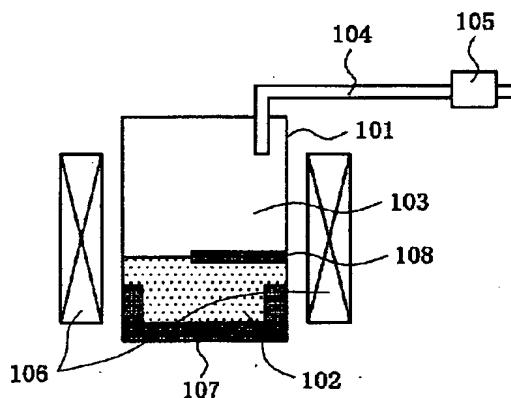
(54) **GROUP III NITRIDE CRYSTAL, METHOD OF GROWING THE SAME AND SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain more effectively a group III nitride crystal, and a method of growing it.

SOLUTION: In a reaction vessel 101, a mixed liquid 102 of Ga as group III metal and Na as flux is filled, a heating device 106 is provided so as to control the temperature suitable for crystal growth, and nitrogen gas is used as raw material of nitrogen. The nitrogen gas is fed from the outside of the reaction vessel 101 into space 103 of the vessel 101, at this time, a pressure regulator 105 regulates the nitrogen pressure is provided. The group III nitride crystal to be a substrate of group III nitride film growth is obtained by this crystal growing apparatus. As a results, the low cost, high quality group III nitride crystal, and a device using the same can be realized without using conventional complicated processes.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-201100

(P2002-201100A)

(43)公開日 平成14年7月16日(2002.7.16)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト(参考)

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

D 4 G 0 7 7

11/12

11/12

5 F 0 4 5

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

5 F 0 5 3

21/208

21/208

V

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-325500(P2001-325500)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

(22)出願日 平成13年10月23日(2001.10.23)

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(31)優先権主張番号 特願2000-324272(P2000-324272)

(72)発明者 皿山 正二

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(32)優先日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(72)発明者 山根 久典

宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷1-12-4

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 島田 昌彦

宮城県仙台市青葉区貝ヶ森3-29-5

(74)代理人 100077274

弁理士 磯村 雅俊 (外1名)

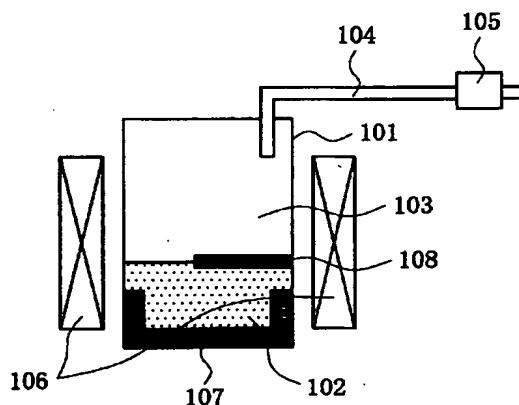
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 III族窒化物結晶、その成長方法、成長装置および半導体デバイス

(57)【要約】

【課題】 より効率的なIII族窒化物結晶体及びその成長方法を得ること。

【解決手段】 反応容器101内には、III族金属としてのGaとフラックスとしてのNaの混合融液102があり、結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置106が具備され、窒素原料としては窒素ガスを用いている。窒素ガスは窒素供給管104を通して、反応容器101外から反応容器内の空間103に供給することができ、この時、窒素圧力を調整するために、圧力調整機構105が備えられている。III族窒化物の薄膜結晶成長用の基板となるIII族窒化物結晶が、本結晶成長装置を用いることで得られる。その結果、従来技術の複雑な工程を必要とせず、低コストで高品質なIII族窒化物結晶、及びそれを用いたデバイスを実現することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質及び少なくとも窒素を含む物質から、III族金属と窒素から構成されるIII族窒化物を結晶成長させる結晶成長方法において、

III族窒化物結晶の成長条件を、III族窒化物結晶が開始する成長条件に保持した後に、結晶成長が停止する条件に保持し、その後再度結晶成長が開始する成長条件にすることを特徴とするIII族窒化物結晶成長方法。

【請求項2】 請求項1記載のIII族窒化物結晶成長方法において、

III族窒化物結晶が成長する領域の温度を、結晶成長が開始する温度に保持した後に、結晶成長が停止しかつII族金属と他の金属が合金を形成する温度以下に低下させ、前記温度に保持した後、再度結晶成長が開始する温度に上昇させること、を特徴とするIII族窒化物結晶成長方法。

【請求項3】 成長温度の上昇、低下を複数回行うことを特徴とする請求項2に記載のIII族窒化物結晶成長方法。

【請求項4】 少なくとも窒素を含む物質がガス状のものであり、常時そのガス圧を反応容器内に供給していることを特徴とする請求項2または3に記載のIII族窒化物結晶成長方法。

【請求項5】 少なくともIII族金属を含む物質を温度低下時に追加供給することを特徴とする請求項4に記載のIII族窒化物結晶成長方法。

【請求項6】 請求項1記載の結晶成長方法において、少なくとも窒素を含む物質がガス状のものであり、III族窒化物結晶が成長する領域の実効的窒素圧力を、結晶成長が開始する圧力に保持した後に、結晶成長が停止する実効的窒素圧力まで低下させ、前記実効的窒素圧力に保持した後、再度結晶成長が開始する実効的窒素圧力に上昇させることを特徴とするIII族窒化物結晶成長方法。

【請求項7】 実効的窒素圧力の上昇、低下を複数回行うことを特徴とする請求項6に記載のIII族窒化物結晶成長方法。

【請求項8】 少なくともIII族金属を含む物質を実効的窒素圧力低下時に追加供給することを特徴とする請求項7に記載のIII族窒化物結晶成長方法。

【請求項9】 結晶成長方法を用いて結晶成長を行うことを特徴とする請求項1から8の何れかに記載のIII族窒化物結晶の結晶成長装置。

【請求項10】 請求項1から8の何れかに記載の結晶成長方法と請求項9の結晶成長装置を用いて結晶成長することを特徴とするIII族窒化物結晶。

【請求項11】 請求項10記載のIII族窒化物結晶を用いて作製したことを特徴とするIII族窒化物半導体デ

バイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、III族窒化物結晶、その成長方法、成長装置および半導体デバイスに関し、例えば、光ディスク用青色光源、III族窒化物半導体デバイス等に適用されるIII族窒化物結晶、その成長方法、成長装置および半導体デバイスに関する。

【0002】

10 【従来の技術】従来、III族窒化物結晶及びその成長方法は一般に、紫～青～緑色光源として用いられている。現在、紫～青～緑色光源として用いられているInGaAlN系（III族窒化物）デバイスは、その殆どがサファイアあるいはSiC基板上にMO-CVD法（有機金属化学気相成長法）やMBE法（分子線結晶成長法）等を用いた結晶成長により製作されている。

20 【0003】サファイアやSiCを基板として用いた場合の問題点としては、III族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなることが挙げられる。このためにデバイス特性が悪く、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという欠点につながっている。

30 【0004】更に、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題点がある。また、サファイア基板上に作製したIII族窒化物半導体デバイスは劈開による、チップ分離が困難であり、レーザダイオード（LD）で必要とされる共振器端面を劈開で得ることが容易ではない。

40 【0005】このため、現在はドライエッチングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を100μm以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形での共振器端面形成を行っている。この場合にも従来のLDのような共振器端面とチップ分離を単一工程で、容易に行うことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

50 【0006】これらの問題を解決するために、サファイア基板上にIII族窒化物半導体膜を選択横方向成長やその他の工夫を行うことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。Japanese Journal of Applied Physics Vol.36 (1997) Part 2, No.12A, L1568-1571では、図8に示すように、MO-VPE（有機金属気相成長）装置にてサファイア基板上にGaN低温バッファ層とGaN層を順次成長した後に、選択成長用のSiO₂マスクを形成する。

【0007】このSiO₂マスクは、別のCVD（化学気相堆積）装置にてSiO₂膜を堆積した後に、フォト

リソグラフィ、エッチング工程を経て形成される。次に、この SiO_2 マスク上に再度、MO-VPE装置にて $20\mu\text{m}$ の厚さのGa N 膜を成長することで、横方向にGa N が選択成長し、選択横方向成長を行わない場合に比較して結晶欠陥を低減させている。

【0008】更に、その上層に形成されている変調ドープ歪み超格子層(MD-SLS)を導入することで、活性層へ結晶欠陥が延びることを防いでいる。この結果、選択横方向成長及び変調ドープ歪み超格子層を用いない場合に比較して、デバイス寿命を長くすることが可能となっている(第一の従来技術)。

【0009】この第一の従来技術の場合には、サファイア基板上にGa N 膜を選択横方向成長しない場合に比較して、結晶欠陥を低減させることが可能となっているが、サファイア基板を用いることに依る、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。更には、 SiO_2 マスク形成工程を挟んで、MO-VPE装置による結晶成長が2回必要となり、工程が複雑化するという問題が新たに生じる。

【0010】また、別の方法としてApplied Physics Letters, Vol.73, No.6, 832-834(1998)では、Ga N 厚膜基板を応用することが提案されている。これは前述の第一の従来技術での $20\mu\text{m}$ の選択横方向成長後に、H-VPE(ハイドライド気相成長)装置にて $200\mu\text{m}$ のGa N 厚膜を成長し、その後この厚膜成長したGa N 膜を $150\mu\text{m}$ の厚さになるように、サファイア基板側から研磨することにより、Ga N 基板を作製する。

【0011】このGa N 基板上にMO-VPE装置を用いて、LDデバイスとして必要な結晶成長を順次行ない、LDデバイスを作製する。この結果、結晶欠陥の問題に加えて、サファイア基板を用いることによる絶縁性と劈開に関する前述の問題点を解決することが可能となっている(第二の従来技術)。

【0012】これと同様のものとして、特開平11-4048号公報が提案されている。この内容は前述のものと同様である。この特開平11-4048号公報の代表図を図9に示す。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の第二の従来技術は、第一の従来技術の工程が複雑となる問題以上に更に工程が複雑になっており、そのコスト高が益々問題となってくる。また、この方法で $200\mu\text{m}$ ものGa N 厚膜を成長する場合には、基板であるサファイアとの格子定数差及び熱膨張係数差に伴う、応力が大きくなり、基板の反りやクラックが生じるという問題が新たに発生する。

【0014】この問題を回避するために、特開平10-256662号公報では厚膜成長する元の基板(この公報ではサファイアとスピネルが最も望ましいと述べている。)の厚さを 1mm 以上とすることを提案している。

この厚さ 1mm 以上の基板を用いることにより、厚膜のGa N 膜を $200\mu\text{m}$ 成長しても、基板の反りやクラックが生じないとしている。

【0015】しかし、このように厚い基板は基板自体のコストが高く、また研磨に多くの時間を費やす必要があり、研磨工程のコストアップにつながる。即ち、厚い基板を用いることにより薄い基板を用いる場合に比較して、コストが高くなる。また、厚い基板を用いた場合には、厚膜のGa N 膜を成長した後は基板の反りやクラックが生じないが、研磨の工程で応力緩和し、研磨途中で反りやクラックが発生する。このため、厚い基板を用いても容易に、結晶品質の高いGa N 基板を大面積化で作成することはできない。

【0016】一方、Journal of Crystal Growth, Vol.189/190, 153-158(1998)ではGa N のバルク結晶を成長させ、それをホモエピタキシャル基板として用いることを提案している。これは $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ の高温、及び数 10kbar もの超高压の窒素圧力中で液体GaからGa N を結晶成長する手法である(第三の従来技術)。

【0017】この場合には、このバルク成長したGa N 基板を用いて、デバイスに必要なIII族窒化物半導体膜を成長することが可能となる。従って、第一及び第二の従来技術のような工程が複雑化することなく、Ga N 基板を実現できる。しかし、この場合の欠点としては、高温、高压中での結晶成長が必要となり、それに耐えうる反応容器が極めて高価になるという問題がある。加えて、このような成長方法をもってしても、得られる結晶の大きさが高々 1cm 程度であり、デバイスを実用化するには小さ過ぎるという問題がある。

【0018】この高温、高压中でのGa N 結晶成長の問題点を解決する手法として、Chemistry of Materials Vol.9 (1997) 413-416では、Naをフラックスとして用いたGa N 結晶成長方法が提案されている。この方法はアジ化ナトリウム(NaN_3)と金属Gaを原料として、ステンレス製の反応容器(容器内寸法; 内径=7.5mm、長さ=100mm)に窒素雰囲気中で封入し、その反応容器を $600\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で $24\sim 100$ 時間保持することにより、Ga N 結晶が成長するものである(第四の従来技術)。この従来技術の場合には $600\sim 800^\circ\text{C}$ と比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度と第三の従来技術に比較して圧力が低い点の特徴である。

【0019】しかし、この方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが 1mm に満たない程度に小さい点である。この程度の大きさではデバイスを実用化するには第三の従来技術と同様に小さ過ぎる。

【0020】これまでに、本出願人は、III族窒化物結晶を大きくすることを提案してきている。しかしながら、結晶成長時の出発となる核発生は自然核発生となっており、多数の核生じていた。この核発生を抑制する方

法として、種結晶を用いることにより、核発生を制御することを提案していた。

【0021】本発明では、第一や第二の従来技術の問題点である工程が複雑化することなく、第三の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることもなく、かつ第三や第四の従来技術の問題点である結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードやLED等のデバイスを作製するために実用的な大きさのIII族窒化物結晶の実現、及びその結晶を成長させる成長装置、成長方法を実現することが目的である。

【0022】また、これまで本出願人の出願では核発生を制御するために種結晶を用いることを提案していたが、種結晶を用いることで結晶成長装置が複雑となる問題があった。これを解決するために、これまでのフラックス法の簡便な装置系を維持しつつ核発生を低減する方法を実現することも本発明の目的である。

【0023】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するため、請求項1記載の発明のIII族窒化物結晶の成長方法は、反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質及び少なくとも窒素を含む物質から、III族金属と窒素から構成されるIII族窒化物を結晶成長させる結晶成長方法であり、III族窒化物結晶の成長条件を、III族窒化物結晶が開始する成長条件に保持した後に、結晶成長が停止する条件に保持し、その後再度結晶成長が開始する成長条件にすることを特徴とする。

【0024】請求項2の発明では、請求項1に記載のIII族窒化物結晶成長方法において、III族窒化物結晶が成長する領域の温度を、結晶成長が開始する温度に保持した後に、結晶成長が停止しかつIII族金属と他の金属が合金を形成する温度以下に低下させ、前記温度に保持した後、再度結晶成長が開始する温度に上昇させることを特徴とする

【0025】請求項3の発明では、請求項2に記載のIII族窒化物結晶成長方法において、成長温度の上昇、低下を複数回行うことを特徴とする。

【0026】請求項4の発明では、請求項2または請求項3に記載のIII族窒化物結晶成長方法において、少なくとも窒素を含む物質がガス状のものであり、常時そのガス圧を反応容器内に供給していることを特徴とする。

【0027】請求項5の発明では、請求項4に記載のIII族窒化物結晶成長方法において、少なくともIII族金属を含む物質を温度低下時に追加供給することを特徴とする。

【0028】請求項6の発明では、請求項1に記載の結晶成長方法において、少なくとも窒素を含む物質がガス状のものであり、III族窒化物結晶が成長する領域の実効的窒素圧力を、結晶成長が開始する圧力に保持した後に、結晶成長が停止する実効的窒素圧力まで低下させ、前記実効的窒素圧力に保持した後、再度結晶成長が開始

する実効的窒素圧力に上昇させることを特徴とする。

【0029】請求項7の発明では、請求項6に記載の結晶成長方法において、実効的窒素圧力の上昇、低下を複数回行うことを特徴とする。請求項8の発明では、請求項7に記載の結晶成長方法において、少なくともIII族金属を含む物質を実効的窒素圧力低下時に追加供給することを特徴とする。

10 【0030】請求項9の発明のIII族窒化物結晶の結晶成長装置では、請求項1から8の何れかに記載の結晶成長方法を用いて、結晶成長を行うことを特徴とする。

【0031】請求項10の発明のIII族窒化物結晶では、請求項1から8の結晶成長方法と請求項9の結晶成長装置を用いて結晶成長することを特徴とする。

【0032】請求項11の発明のIII族窒化物半導体デバイスでは、請求項10のIII族窒化物結晶を用いて作製したことを特徴とする。

【0033】

20 【発明の実施の形態】次に、添付図面を参照して、本発明によるIII族窒化物結晶及びその成長方法の実施の形態を詳細に説明する。図1から図5を参照すると本発明のIII族窒化物結晶及びその成長方法の一実施形態が示されている。

【0034】（第1の発明の構成・動作）第1の発明は、反応容器内で、アルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質及び少なくとも窒素を含む物質から、III族金属と窒素から構成されるIII族窒化物を結晶成長させる結晶成長方法において、III族窒化物結晶の成長条件を、III族窒化物結晶が開始する成長条件に保持した後に、結晶成長が停止する条件に保持し、その後再度結晶成長が開始する成長条件にすることを特徴とするIII族窒化物結晶成長方法である。

30 【0035】反応容器内にはアルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質及び少なくとも窒素を含む物質がある。これらの物質は外部から供給しても、あるいは最初から反応容器内に存在していてもどちらでも良い。この反応容器には温度制御機構及び圧力制御機構が具備されており、結晶成長可能な温度に上げること、結晶成長可能な圧力に上げること、及び結晶成長が停止する温度に下げること、結晶成長が停止する圧力に下げること及び、それらの温度、圧力に任意の時間保持することが可能となっている。

【0036】このような状態で反応容器の温度をIII族窒化物結晶が結晶成長する成長条件にすることで、III族窒化物の結晶成長が開始する。III族窒化物の結晶成長が開始し、核発生が始まった後に直ぐに反応容器の成長条件を結晶成長が停止する条件とすることで、核発生は停止する。次に反応容器の温度を再度結晶成長が開始する条件に戻すことで、その前に発生した核を種結晶としてIII族窒化物の結晶成長が進行する。

50 【0037】ここで言う窒素原料とは、窒素分子、原子

状窒素、あるいは窒素を含む化合物から生成された窒素分子や原子状窒素のことである。本発明で述べる窒素原料に関しても同じである。

【0038】（第2の発明の構成・動作）第2の発明は、第1の発明のIII族窒化物結晶成長方法において、II族窒化物結晶が成長する領域の温度を、結晶成長が開始する温度に保持した後に、結晶成長が停止しかつIII族金属と他の金属が合金を形成する温度以下に低下させ、その温度に保持した後、再度結晶成長が開始する温度に上昇させることを特徴とするIII族窒化物結晶成長方法である。

【0039】反応容器内にはアルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質及び少なくとも窒素を含む物質がある。これらの物質は外部から供給しても、あるいは最初から反応容器内に存在していてもどちらでも良い。この反応容器には温度制御機能が具備されており、結晶成長可能な温度に上げること、及び結晶成長が停止する温度に下げること及び、それらの温度に任意の時間保持することが可能となっている。

【0040】このような状態で反応容器の温度をIII族窒化物結晶が結晶成長する温度に上げること、III族窒化物の結晶成長が開始する。III族窒化物の結晶成長が開始し、核発生が始まった後に直ぐに反応容器の温度を結晶成長が停止する温度まで下げることで、核発生は停止する。次に反応容器の温度を再度結晶成長温度が開始する温度まで上げることで、その前に発生した核を種結晶としてIII族窒化物の結晶成長が進行する。

【0041】（第3の発明の構成・動作）第3の発明は、第2の発明のIII族窒化物結晶成長方法において、成長温度の上昇、低下を複数回行うことを特徴とするII族窒化物結晶成長方法である。第3の発明は、第2の発明を複数回繰り返すことで、最終的に核発生した結晶核を種結晶としてIII族窒化物の結晶成長が進行する。

【0042】（第4の発明の構成・動作）第4の発明は、第2の発明及び第3の発明のIII族窒化物結晶成長方法において、少なくとも窒素を含む物質がガス状のものであり、常時そのガス圧を反応容器内に供給していることを特徴とするIII族窒化物結晶成長方法である。

【0043】第2の発明及び第3の発明及び第4の発明を含む実施例を、図1及び図2を用いて説明する。図1は、結晶成長装置の断面図である。図2は、反応容器の温度シーケンスを表した図である。

【0044】反応容器101内には、III族金属としてのGaとフラックスとしてのNaの混合融液102がある。反応容器101には、結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置106が具備されている。窒素原料としては、窒素ガスを用いている。窒素ガスは、窒素供給管104を通して、反応容器101外から反応容器内の空間103に供給することができる。この時、窒素圧力を調整するために、圧力調整機構105が備えられて

いる。この圧力調整機構105は、圧力センサー及び圧力調整弁等から構成されている。ここで第3の発明では、常時ガス状の窒素ガスが反応容器に供給可能な状態を作ることができている。

【0045】このような状況下で、図2に示すように反応容器101の温度を第一の工程で結晶成長が開始する温度T1（例えば750℃）まで昇温する。この状態である一定時間（例えば30分間）保持することで、III族窒化物であるGa-N結晶の核が図1の反応容器内に発生する。次に反応容器101の温度を結晶成長が停止する温度T2（例えば400℃）まで降温する。次に反応容器101の温度を再度結晶成長が開始する温度T1まで昇温し30分間保持した後に再度温度T2まで降温する。この昇温時に再度Ga-N結晶の核が発生する。

【0046】その後、反応容器101の温度をT1まで昇温し、必要な結晶寸法が得られる時間までその温度で保持する。この時、最初の二回の昇温時に発生した核を中心に結晶成長が進行し、Ga-N結晶が大きくなり、図1で示す反応容器内壁や、GaとNaの混合融液102と反応容器内の空間103との間の気液界面付近にGa-N結晶107や108が成長する。

【0047】ここで、核発生のための昇温と降温を行った場合と、従来例のように行わなかった場合を実験的に比較したところ、行った場合の方が核発生は大幅に抑制できた。その結果、結晶形状を大きくすることが可能となり、より実用性の高いGa-N結晶を得ることができた。

【0048】本実施例では、核発生ための反応容器の温度上昇、下降を2回繰り返しているが、1回でも効果はある。複数回することで、優先的な結晶核を発生することが可能となる。尚、この時の窒素圧力は50気圧であり、第2の従来技術である超高圧法での圧力と比較して大幅に低い。

【0049】（第5の発明の構成・動作）第5の発明は、第4の発明のIII族窒化物結晶成長方法において、少なくともIII族金属を含む物質を温度低下時に追加供給することを特徴とするIII族窒化物結晶成長方法である。

【0050】第5の発明を含む実施例を、図3と図4を用いて説明する。図3は本発明の結晶成長装置の断面図であり、図4は本発明の反応容器の温度シーケンスを表した図である。

【0051】図3は、図1の実施例に対してIII族金属を追加供給する機能を付加したものである。図1と異なるIII族金属を追加供給する箇所のみを説明する。

【0052】III族金属として金属Gaを用いており、この金属Gaを追加供給するためにIII族金属供給管310が具備されている。III族金属供給管310の先端には、追加供給用の金属Ga309が保持されている。このIII族金属供給管310の最先端311は、穴が開

いている。III族金属供給管310の反対側は、反応容器外に出ており、この側から窒素圧力をかけることで、金属Ga309をIII族金属供給管310の最先端311を通じて、混合融液302に供給することができる。

【0053】このような状況下で、図4に示すように反応容器101の温度を第一の工程で結晶成長が開始する温度T1（例えば750℃）まで昇温する。この状態である一定時間（例えば30分間）保持することで、III族窒化物であるGaN結晶の核が図3の反応容器内に発生する。次に反応容器101の温度を結晶成長が停止する温度T2（例えば400℃）まで降温する。

【0054】その後、反応容器101の温度をT1まで昇温し、ある結晶寸法が得られる時間までその温度で保持する。この時、最初の昇温時に発生した核を中心に結晶成長が進行し、GaN結晶が大きくなり、図3で示す反応容器内壁や、GaとNaの混合融液302と反応容器内の空間303との間の気液界面付近にGaN結晶307やGaN結晶308が成長する。

【0055】前述したように窒素原料である窒素ガスは、外部から常にある一定圧力で供給することが可能であり、窒素が枯渇することはない。一方、III族金属原料であるGaは、ある程度GaN結晶が成長すると枯渇したり、あるいは枯渇まで至らなくともフラックスであるNaとの比が異なってくる。そのために、成長パラメータが徐々に変動してしまい、結晶品質が異なり安定的な結晶成長を持続することが困難となる。

【0056】そこで、ある程度結晶成長が進行した後、結晶成長が停止する温度まで反応容器の温度を降温し、図6に示すようにGa金属を追加供給することで、III族金属とNaフラックスの量比を制御することが可能となる。この結果、安定的なGaN結晶の結晶成長が可能となり、欠陥の少ない高品質な結晶を得ることが可能となる。しかも、結晶成長が進行しないタイミングでGaを追加供給することで、結晶成長の揺らぎを抑制でき、高品質なGaN結晶を成長させることが可能となる。

【0057】（第6の発明の構成・動作）第6の発明は、第1の発明のIII族窒化物結晶成長方法において、少なくとも窒素を含む物質がガス状のものであり、III族窒化物結晶が成長する領域の実効的窒素圧力を、結晶成長が開始する圧力に保持した後に、結晶成長が停止する実効的窒素圧力まで低下させ、前記実効的窒素圧力に保持した後、再度結晶成長が開始する実効的窒素圧力に上昇させることを特徴とするIII族窒化物結晶成長方法である。

【0058】反応容器内にはアルカリ金属と少なくともIII族金属を含む物質及び少なくとも窒素を含む物質がある。これらの物質は外部から供給しても、あるいは最初から反応容器内に存在していてもどちらでも良い。この反応容器には圧力制御機構が具備されており、結晶成長可能な圧力に実効的窒素圧力を上げること、及び結晶

成長が停止する圧力に実効的窒素圧力に下げること及び、それらの圧力を任意の時間保持することが可能となっている。

【0059】このような状態で反応容器の実効的窒素圧力をIII族窒化物結晶が結晶成長する圧力に上げること、III族窒化物の結晶成長が開始する。III族窒化物の結晶成長が開始し、核発生が始まった後に直ぐに反応容器の実効的窒素圧力を結晶成長が停止する圧力まで下げることで、核発生は停止する。次に反応容器の実効的窒素圧力を再度結晶成長が開始する圧力まで上げることで、その前に発生した核を種結晶としてIII族窒化物の結晶成長が進行する。

【0060】（第7の発明の構成・動作）第7の発明は、第6の発明のIII族窒化物結晶成長方法において、実効的窒素圧力の上昇、低下を複数回行うことを特徴とするIII族窒化物結晶成長方法である。

【0061】第7の発明は、第6の発明を複数回繰り返すことで、最終的に核発生した結晶核を種結晶としてIII族窒化物の結晶成長が進行する。

【0062】第6の発明と第7の発明を含む実施例を、図5を用いて説明する。この実施例で用いる結晶成長装置は図1のものである。反応容器101内には、III族金属としてのGaとフラックスとしてのNaの混合融液102がある。反応容器101には、結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置106が具備されている。

【0063】窒素原料としては、窒素ガスを用いている。窒素ガスは、窒素供給管104を通して、反応容器101外から反応容器内の空間103に供給することができる。この時、窒素圧力を調整するために、圧力調整機構105が備えられている。この圧力調整機構105は、圧力センサー及び圧力調整弁等から構成されている。

【0064】このような状況下で、図5に示すように反応容器101の窒素圧力を第一の工程で結晶成長が開始する圧力P1（例えば50気圧）まで昇圧する。この状態である一定時間（例えば30分間）保持することで、III族窒化物であるGaN結晶の核が図1の反応容器内に発生する。次に反応容器101の窒素圧力を結晶成長が停止する圧力P2（例えば10気圧）まで降圧する。次に反応容器101の窒素圧力を再度結晶成長が開始する圧力P1まで昇圧し30分間保持した後に再度圧力P2まで降圧する。この昇圧時に再度GaN結晶の核が発生する。

【0065】その後、反応容器101の窒素圧力をP1まで昇圧し、必要な結晶寸法が得られる時間までその圧力で保持する。この時、最初の二回の昇圧時に発生した核を中心に結晶成長が進行し、GaN結晶が大きくなり、図1で示す反応容器内壁や、GaとNaの混合融液102と反応容器内の空間103との間の気液界面付近

にGa₂N結晶107や108が成長する。

【0066】ここで、核発生のための窒素圧力の昇圧と降圧を行った場合と、従来例のように行わなかった場合を実験的に比較したところ、行った場合の方が核発生は大幅に抑制できた。その結果、結晶形状を大きくすることが可能となり、より実用性の高いGa₂N結晶を得ることができた。

【0067】本実施例では、核発生ための反応容器内の窒素圧力の上昇、下降を2回繰り返しているが、1回でも効果はある。複数回することで、優先的な結晶核を発生することが可能となる。尚、この時の反応容器内の温度は750℃であり、第2の従来技術である超高压法での温度と比較して大幅に低い。

【0068】（第8の発明の構成・動作）第8の発明は、第7の発明のIII族窒化物結晶成長方法において、少なくともIII族金属を含む物質を実効的窒素圧力低下時に追加供給することを特徴とするIII族窒化物結晶成長方法である。

【0069】第8の発明を含む実施例を、図6を用いて説明する。この実施例で用いる結晶成長装置は、第5の発明の実施例で説明した図3の結晶成長装置を用いる。図6は本発明の反応容器の圧力シーケンスを表した図である。図3の説明は割愛する。

【0070】反応容器101の窒素圧力を第一の工程で結晶成長が開始する圧力P₁（例えば50気圧）まで昇圧する。この状態である一定時間（例えば30分間）保持することで、III族窒化物であるGa₂N結晶の核が図3の反応容器内に発生する。次に反応容器101の窒素圧力を結晶成長が停止する圧力P₂（例えば10気圧）まで降圧する。

【0071】その後、反応容器101の圧力をP₁まで昇圧し、ある結晶寸法が得られる時間までその圧力で保持する。この時、最初の昇圧時に発生した核を中心に結晶成長が進行し、Ga₂N結晶が大きくなり、図3で示す反応容器内壁や、GaとNaの混合融液302と反応容器内の空間303との間の気液界面付近にGa₂N結晶307やGa₂N結晶308が成長する。

【0072】前述したように窒素原料である窒素ガスは、外部から供給することが可能であり、窒素が枯渇することはない。一方、III族金属原料であるGaは、ある程度Ga₂N結晶が成長すると枯渇したり、あるいは枯渇まで至らなくともフラックスであるNaとの比が異なってくる。そのために、成長パラメータが徐々に変動してしまい、結晶品質が異なり安定的な結晶成長を持続することが困難となる。

【0073】そこで、ある程度結晶成長が進行した後、結晶成長が停止する圧力まで反応容器の窒素圧力を降圧し、図6に示すようにGa金属を追加供給することで、III族金属とNaフラックスの量比を制御することが可能となる。この結果、安定的なGa₂N結晶の結晶成

長が可能となり、欠陥の少ない高品質な結晶を得ることが可能となる。しかも、結晶成長が進行しないタイミングでGaを追加供給することで、結晶成長の揺らぎを抑制でき、高品質なGa₂N結晶を成長させることが可能となる。

【0074】（第9の発明の構成・動作）第9の発明は、第1～第8の発明の結晶成長方法を用いて結晶成長を行うIII族窒化物結晶の結晶成長装置である。

【0075】（第10の発明の構成・動作）第10の発明は、第1～第8の発明の結晶成長方法と第9の発明の結晶成長装置を用いて結晶成長するIII族窒化物結晶である。

【0076】（第11の発明の構成・動作）第11の発明は、第10の発明のIII族窒化物結晶を用いて作製したIII族窒化物半導体デバイスである。

【0077】本発明の実施例を図5に示す。図5は、本発明のIII族窒化物半導体デバイスの応用例である半導体レーザを斜視図である。第8の発明のIII族窒化物結晶を用いて作製したn型Ga₂N基板501上に、順次n型AlGa₂Nクラッド層502、n型Ga₂Nガイド層503、InGa₂NMQW（多重量子井戸）活性層504、p型Ga₂Nガイド層505、p型AlGa₂Nクラッド層506、p型Ga₂Nコンタクト層507が結晶成長されている。

【0078】この結晶成長方法としては、MOVPE（有機金属気相成長）法やMBE（分子線エビタキシ）法等の薄膜結晶成長方法を用いる。そのGa₂N、AlGa₂N、InGa₂Nの積層膜にリッジ構造を形成し、SiO₂絶縁膜508をコンタクト領域のみ穴開けした状態で形成し、上部及び下部に各々p側オーミック電極Au/Ni509及びn側オーミック電極Al/Ti510を形成している。

【0079】この半導体レーザの、p側オーミック電極Au/Ni509及びn側オーミック電極Al/Ti510から電流を注入することで、レーザ発振し、図の矢印方向にレーザ光が射出される。

【0080】この半導体レーザは、本発明のGa₂N結晶を基板として用いているため、半導体レーザデバイス中の結晶欠陥が少なく、大出力動作かつ長寿命のものとなっている。また、Ga₂N基板は、n型であることから基板に直接電極を形成することができ、第一の従来技術（図8）のようにp側とn側の2つの電極を表面からのみ取り出すことが必要なく、低コスト化を図ることが可能となる。更に、光出射端面を劈開で形成することが可能となり、チップの分離と併せて、低コストで高品質なデバイスを実現することができる。

【0081】

【発明の効果】本発明の全てに共通する作用効果としては、III族窒化物の薄膜結晶成長用の基板となるIII族窒化物結晶が、本結晶成長装置を用いることで得られる。

その結果、第一あるいは第二の従来技術で記述したような、複雑な工程を必要とせず、低コストで高品質なIII族窒化物結晶、及び、それを用いたデバイスを実現することが可能となる。

【0082】更に、1000℃以下と成長温度が低く、100kg/cm²G程度と圧力も低い条件下でIII族窒化物の結晶成長が可能となる。このことから、第三の従来技術のように超高压、超高温に耐えうる高価な反応容器を用いる必要がない。その結果、低コストでのIII族窒化物結晶及びそれを用いたデバイスを実現することが可能となる。

【0083】また、結晶成長が開始した後に結晶成長が停止する条件にすることで、III族窒化物結晶の結晶核を生成することが可能となる。結晶核が生成した後、再度結晶成長が行われる条件にすることで、その結晶核が核となりIII族窒化物が結晶成長する。結晶成長の開始と停止を繰り返すことで、優先的な結晶核が成長する。即ち、結晶成長が開始する条件と、結晶成長が停止する条件を繰り返さない場合に比較して、結晶核の発生を抑制することが可能となり、原料をより効率的に大きなIII族窒化物結晶の成長に供給することが可能となる。

【0084】その結果、III族窒化物結晶を実用的な大きさにすることが、低コストで可能となる。また、外部より結晶核を種結晶として位置制御する所謂Seed growthに比較しても、装置構成を複雑にすることがなく、低コスト化に向いている。

【0085】請求項2では、結晶成長が開始した後に、反応容器の温度を降温することで、III族窒化物結晶の結晶核を生成することが可能となる。結晶核が生成した後、再度昇温することで、その結晶核が核となり、III族窒化物が結晶成長する。結晶成長の結晶成長の開始と停止を繰り返すことで、優先的な結晶核が成長する。即ち、結晶成長が開始する条件と、結晶成長が停止する条件を繰り返さない場合に比較して、結晶核の発生を抑制することが可能となり、原料をより効率的に大きなIII族窒化物結晶の成長に供給することが可能となる。

【0086】その結果、III族窒化物結晶を実用的な大きさにすることが、低コストで可能となる。また、外部より結晶核を種結晶として位置制御する所謂Seed growthに比較しても、装置構成を複雑にすることがなく、低コスト化に向いている。

【0087】ここで、温度の昇温、降温を繰り返すことは、比較的簡便に制御することができることから、低コストでの結晶成長システムで実現することができる。

【0088】請求項3では、上記作用効果に加えて、複数の温度の昇温、降温を繰り返すことで、より優先的な結晶核を選択的に発生することが可能となり、核発生の抑制が効果的になる。その結果、より大きなIII族窒化物結晶を成長することが可能となる。

【0089】請求項4では、上記作用効果に加えて、窒

素原料としてガス状の物質を常時反応容器内に供給することで、反応容器内のIII族金属とアルカリ金属の混合融液と窒素原料からIII族窒化物結晶が成長する反応を、温度の変動のみで制御することが可能となる。その結果、結晶成長の成長パラメータの変動を抑制することができ、かつ窒素原料を常時供給状態とすることで、窒素欠損の少ない結晶品質の高いIII族窒化物結晶を成長することができる。

【0090】請求項5では、上記作用効果に加えて、II族原料を追加供給することが可能となる。その結果、II族原料の枯渇による、結晶成長反応の停止を防止することができる。また、III族原料と5族原料、あるいはフラックスとなるアルカリ金属との量比の大きな変動を抑制することができる。その結果、結晶品質を安定的に一定にしたまま結晶成長をすることが可能となり、高品質なIII族窒化物結晶を成長することが可能となる。

【0091】更に、III族原料を追加するタイミングが、III族窒化物結晶が成長停止している時であることで、成長に及ぼす温度変動、原料量比変動等の成長パラメータの変動を抑制することができる。このことから、高品質なIII族窒化物結晶の成長に寄与できる。

【0092】請求項6では、結晶成長が開始した後に、結晶成長が停止する圧力まで下げることで、III族窒化物結晶の結晶核を生成することが可能となる。結晶核が生成した後、再度結晶成長が再開する圧力まで上げることで、その結晶核が核となり、III族窒化物が結晶成長する。結晶成長の結晶成長の開始と停止を繰り返すことで、優先的な結晶核が成長する。

【0093】即ち、結晶成長が開始する条件と、結晶成長が停止する条件を繰り返さない場合に比較して、結晶核の発生を抑制することが可能となり、原料をより効率的に大きなIII族窒化物結晶の成長に供給することが可能となる。その結果、III族窒化物結晶を実用的な大きさにすることが、低コストで可能となる。また、外部より結晶核を種結晶として位置制御する所謂Seed growthに比較しても、装置構成を複雑にすることがなく、低コスト化に向いている。

【0094】ここで、圧力の上昇、下降を繰り返すことは、比較的簡便に制御することができることから、低コストでの結晶成長システムで実現することができる。

【0095】請求項7では、上記作用効果に加えて、複数の圧力の上昇、下降を繰り返すことで、より優先的な結晶核を選択的に発生することが可能となり、核発生の抑制が効果的になる。その結果、より大きなIII族窒化物結晶を成長することが可能となる。

【0096】請求項8では、上記作用効果に加えて、II族原料を追加供給することが可能となる。その結果、II族原料の枯渇による、結晶成長反応の停止を防止することができる。また、III族原料と5族原料、あるいはフラックスとなるアルカリ金属との量比の大きな変動を

抑制することができる。その結果、結晶品質を安定的に一定にしたまま結晶成長をすることが可能となり、高品質なIII族窒化物結晶を成長することが可能となる。

【0097】請求項9では、上記作用効果に加えて、上述したような特徴を有するIII族窒化物結晶を結晶成長させる装置が低コストで実現できることが挙げられる。

【0098】請求項10の作用効果としては、請求項1から請求項8の結晶成長方法と請求項9の発明の結晶成長装置を用いて結晶成長することで、結晶品質の高い、デバイスを作製することか可能な程度大きいIII族窒化物結晶を、低コストで実現することが可能となることが挙げられる。

【0099】請求項11の作用効果としては、請求項10のIII族窒化物結晶を用いてIII族窒化物半導体デバイスを作製することで、高性能なデバイスを低コストで実現できることが挙げられる。このIII族窒化物結晶は、前述しているように、結晶欠陥の少ない高品質な結晶である。このIII族窒化物結晶を用いて、デバイスを作製あるいは基板として用いて、薄膜成長からデバイス作製を行うことで、高性能なデバイスが実現できる。

【0100】ここで言う高性能とは、例えば半導体レーザや発光ダイオードの場合には従来実現できていない高出力かつ長寿命なものであり、電子デバイスの場合には低消費電力、低雑音、高速動作、高温動作可能なものであり、受光デバイスとしては低雑音、長寿命等のものである。

【図面の簡単な説明】

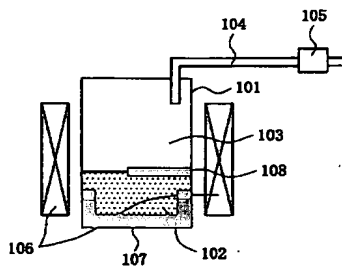
【図1】本発明の結晶成長装置の実施形態を示す断面図である。

【図2】本発明の反応容器の温度シーケンスを表した図である。

【図3】本発明の結晶成長装置の断面図である。

【図4】本発明の反応容器の温度シーケンスを表した図である。

【図1】



【図5】本発明の反応容器の圧力シーケンスを表した図である。

【図6】本発明の反応容器の圧力シーケンスを表した図である。

【図7】本発明のIII族窒化物半導体デバイスの応用例である半導体レーザを斜視図である。

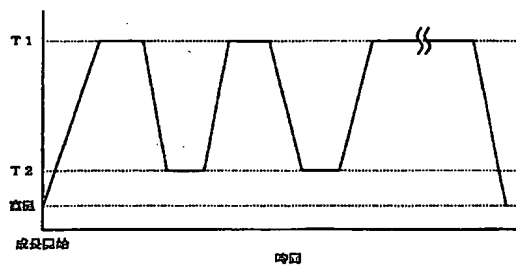
【図8】第1の従来技術を説明するための図である。

【図9】第2の従来技術を説明するための図である。

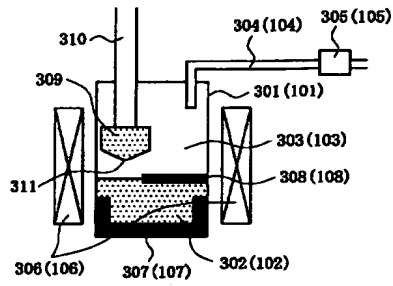
【符号の説明】

- 101 : 反応容器
- 102 : Naの混合融液
- 103 : 反応容器内の空間
- 104 : 窒素供給管
- 105 : 圧力調整機構
- 106 : 加熱装置
- 107 : GaN結晶
- 302 : 混合融液
- 303 : GaとNaの混合融液302と反応容器内の空間
- 307, 308 : GaN結晶
- 309 : 金属Ga
- 310 : III族金属供給管
- 311 : III族金属供給管310の最先端
- 501 : n型GaN基板
- 502 : n型AlGaInクラッド層
- 503 : n型GaNガイド層
- 504 : InGaInMQW (多重量子井戸) 活性層
- 505 : p型GaNガイド層
- 506 : p型AlGaInクラッド層
- 507 : p型GaNコンタクト層
- 508 : SiO₂絶縁膜
- 509 : p側オーミック電極Au/Ni
- 510 : n側オーミック電極Al/Ti

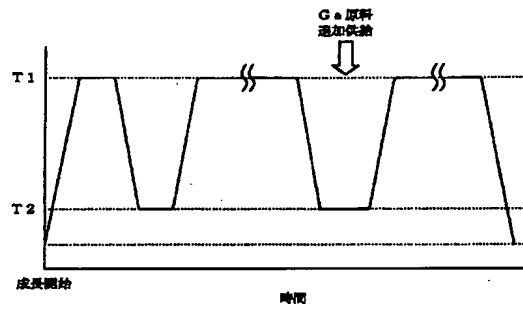
【図2】



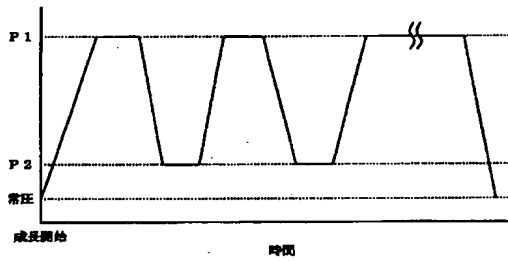
【図3】



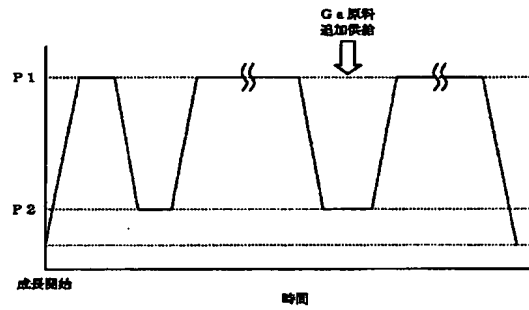
【図4】



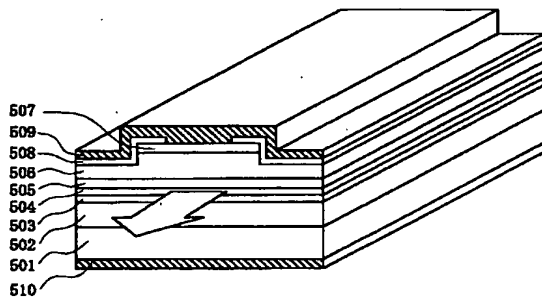
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

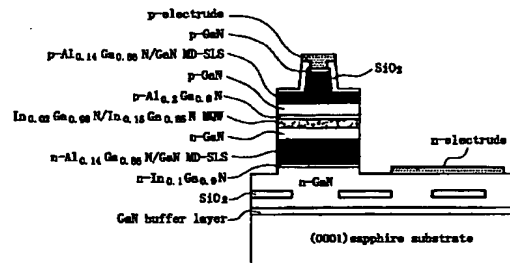
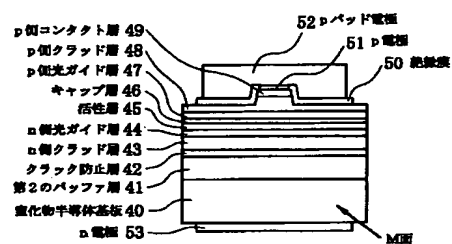


Fig. 2. The structure of the InGaN MQW-structure LEDs with MD-SLS cladding layers grown on the ELOG substrate.

【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE15 CC04 CC06 EA02
 EA03 EC08
 5F045 AA02 AB14 AC15 AE30 BB12
 BB18 CA10 CA12
 5F053 AA23 AA45 BB27 BB38 DD20
 FF10 LL02 LL03 RR03 RR11